

Japan Patent Office
Patent Gazette

Patent No. 3183297
Date of Registration: April 27, 2001
Date of Publication of Gazette: July 9, 2001
International Class(es): C08J 5/18
B29C 41/12
G11B 5/733
H01L 31/04
B29K 77:00
B29L 7:00
C08L 77:00

(14 pages in all)

Title of the Invention: PROCESS FOR PRODUCING
AROMATIC POLYAMIDE FILM

Patent Appln. No. 8-507935
Filing Date: August 18, 1995
Inventor(s): Takashi YAMADA and
Masayuki NAKATANI

Patentee(s): ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI
KAISHA

(Attached is an English Abstract of PCT International Application.)

BEST AVAILABLE COPY

PCT

世界知的所有権

国際事務

特許協力条約に基づいて公



WO 9606128A1

| | | |
|---|----|--|
| (51) 国際特許分類6 C08J 5/18, G11B 5/704, H01L 31/0376 | A1 | (11) 国際公開番号 WO96/06128 |
| | | (43) 国際公開日 1996年2月29日 (29.02.96) |
| (21) 国際出願番号 (22) 国際出願日 PCT/JP95/01642 1995年8月18日 (18.08.95) | | (81) 指定国 JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) |
| (30) 優先権データ 特願平6/195484 1994年8月19日 (19.08.94) JP | | 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) | | |
| (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山田孝志(YAMADA, Takashi)[JP/JP] 〒882 宮崎県延岡市大武町2277 フレグランス袖ノ木田201 Miyazaki, (JP) 中谷雅行(NAKATANI, Masayuki)[JP/JP] 〒882 宮崎県延岡市桜園町34 東旭アパート331 Miyazaki, (JP) | | |
| (74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP) | | |
| (54) Title : AROMATIC POLYAMIDE FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND SOLAR CELL PRODUCED BY USING THE SAME | | |
| (54) 発明の名称 芳香族ポリアミドフィルム、その製法、それを用いた磁気記録媒体および太陽電池 | | |
| (57) Abstract | | |
| <p>An aromatic polyamide film containing 0.001-10 wt.-% of fine inorganic or organic particles and having, on at least one surface thereof, 10²-10⁷ (per mm²) projections with a height of 0.01-0.05 µm, 0.5 (per cm²) projections with a height of 0.27 to less than 0.54 µm, 0.2 (per 10 cm²) projections with a height of 0.54 to less than 0.81 µm, and 0-0.5 (per 100 cm²) projections with a height of 0.81 µm or above. The film has both slipperiness and surface smoothness and is useful as an insulation film for rapidly rotating electrical appliances, a base film for magnetic recording media, a base film for solar cells, and a flexible printed wiring board. The film is produced by sufficiently dispersing fine inorganic or organic particles in a solvent for aromatic polyamides, filtering the obtained dispersion, preparing an aromatic polyamide solution by using the dispersion as the solvent, filtering the obtained solution, and forming a film therefrom.</p> | | |
| | | |

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3183297号
(P3183297)

(45)発行日 平成13年7月9日(2001.7.9)

(24)登録日 平成13年4月27日(2001.4.27)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 J 5/18
B 29 C 41/12
// G 11 B 5/733
H 01 L 31/04
B 29 K 77:00

識別記号
CFG

F 1
C 08 J 5/18
B 29 C 41/12
G 11 B 5/733
H 01 L 31/04
M

請求項の数4(全14頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平8-507935

(86) (22)出願日 平成7年8月18日(1995.8.18)

(86)国際出願番号 PCT/JP95/01642

(87)国際公開番号 WO96/06128

(87)国際公開日 平成8年2月29日(1996.2.29)

審査請求日 平成10年10月7日(1998.10.7)

(31)優先権主張番号 特願平6-195484

(32)優先日 平成6年8月19日(1994.8.19)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

前置審査

(73)特許権者 99999999

旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 山田 孝志

宮崎県延岡市大武町2277 フレグランス
柚ノ木田201

(72)発明者 中谷 雅行

宮崎県延岡市桜岡町34 東旭アパート
331

(74)代理人 99999999

弁理士 石田 敏 (外3名)

審査官 天野 宏樹

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 芳香族ポリアミドフィルムの製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族ポリアミド溶液を乾式又は湿式製膜して、芳香族ポリアミドフィルムを製造する方法において、無機又は有機微粒子を前記溶液の調製用溶剤中にポリマーに対して0.001~10重量%添加し、分散処理して充分に分散し、次いで5μmの粒子を80%以上除去するフィルターで濾過した後、該微粒子分散液を溶剤として用いて芳香族ポリアミド溶液を調製し、次いで該溶液を5μmの大きさの粒子を80%以上除去できるフィルターで濾過した後製膜することを特徴とする芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

【請求項2】芳香族ポリアミドがバラ配向的芳香族ポリアミドである請求項1の芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

【請求項3】芳香族ポリアミドがポリ(パラフェニレン

2

テレフタルアミド)である請求項1の芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

【請求項4】芳香族ポリアミドがクロロ置換ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)又はそれを70モル%以上含有するポリアミドである請求項1の芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、表面が平滑で、滑り易く、高度な機械物性を有する芳香族ポリアミドフィルムの製造方法に関する。本発明の製造方法による芳香族ポリアミドフィルムは、電気絶縁性、耐熱性、耐薬品性、耐候性を有し、とりわけ高い弾性率と滑り性と表面平滑性とを兼ね備えているのでビデオテープ、オーディオテープ、コンピュータテープなどの記録媒体用ベースフィルムやスパッタリ

ング蒸着等のベースフィルムとして特に有用なものである。

背景技術

芳香族ポリアミド（以下、アラミドという）は、特に優れた結晶性や高い融点を有し、また剛直な分子構造の故に耐熱性で高い機械的強度を有しているため、近年、非常に注目されている高分子素材である。また、アラミドは剛性、強度等の機械特性が他のポリマーより優れており、フィルムの薄膜化に非常に有利であるため磁気テープ、写真フィルム、プリンター用インクシート、太陽電池用ベースフィルム、フレキシブルプリント配線板用フィルム、電気絶縁フィルム、コンデンサー用フィルム等の素材として使用することが期待されている。

ところで、アラミドフィルムの生産および上記のごとき用途への適用を円滑に行うためには、滑り性を改善することが必要である。すなわち、フィルムの滑り性が不足すると、例えば巻取り、巻き返し、塗布、スリット等の作業に重大な支障を及ぼし、例えば巻しわの発生、フィルム表面の傷つき静電気による塵芥吸着などが起り製造工程上の障害となる。この滑り性改善のため、フィルム表面に突起を設ける種々の試みがなされている。例えば特公昭53-23860号公報では、ポリマー溶液中に溶解または流動性ゾル（例えばコロイダルシリカ等）を添加し、それらをフィルム形成過程において積極的に析出、凝集させることにより滑り性を向上させることが記載されている。しかしながら、かかる方法では滑り性は改善されるものの、フィルム表面が粗く磁気テープ等の用途には用いることができなかった。

また、特公平5-36849号公報、特開平2-133434号公報には、添加された微細粒子により形成された微細突起を表面に有したフィルムが記載されている。しかし、本発明者等の検討によれば、滑り性と表面平滑性の両立という点で充分でなかった。すなわち、特公平5-36849号公報には、特定の大きさの微細突起を有する磁気記録媒体用ベースフィルムが開示されている。しかし、50nmを超える突起については、90~180nmの大きさの突起が比較的多数存在する場合に電磁変換特性が低下することを比較例に示すのみで、特に電磁変換特性に大きな影響を与える粗大突起については何ら記載がない。実際、本発明者らの検討によれば、50nmを超える突起についての特定が電磁変換特性及び滑り性の両立のために必要であるにもかかわらず、該公報に開示されたフィルム製造法では、このような突起の数を特定の必要な範囲に制御する工夫が全くない。したがって、この公知フィルムの製造方法では高密度記録用のベースフィルムとして不満足なものしか得られていないことが判明した。

特開平2-133434号公報には、比較的大きな0.06~0.25μmの高さの突起を比較的多数個生成させたアラミドフィルムが開示されている。しかし、これにおいても電磁変換特性に大きな影響を与える0.27μm以上の粗大突

起に関しては何ら記載がなく、また、粗大突起を特定の範囲に抑えるための製造法の開示もない。

特公平3-74692号公報には、本発明のアラミドフィルムとは機械的性能も製造法も全く異なるポリエステルフィルムが開示されていて、磁気記録媒体用には、0.87μm以上の高さのいわば超粗大突起の存在の排除が望ましいことが示されている。しかし、アラミドフィルムにおいては該公報に示された超粗大突起の排除のみではなく不十分で、0.27~0.81μmの粗大突起の制御及び0.05μm以下の高さの微細突起の特例が必要なことが分かった。加えるに、アラミドフィルムとポリエステルフィルムとでは、粗大突起の生成機構に大きな差異がある。つまり、ポリエステルフィルムにあっては、オリゴマーの析出が粗大突起の主因であり、また、高延伸倍率でフィルム化されるために粗大突起の周りがカルデラ火山状に凹んでいる。これに対して、アラミドフィルムにおいてはオリゴマーの析出は全くない。またこの種の凹みも存在しないので、微細粒子（滑剤）のフィルム中の存在状態、例えば粒子の濃度、大きさ、分散の程度、巨大凝集の排除程度等がフィルムの表面性に濃密な関連を有していて、製法的には微細粒子の分散、該粒子の分散液の濾過等が非常に重要である。このような粗大突起生成機構の違いのために、ポリエステルフィルムにおいては、例えば特開昭58-23323号公報、特開昭60-70517公報、特開昭61-209127号公報等に開示されているように、粗大突起の絶対数を桁違いに多い。更に、粗大突起を極限的に小さくした蒸着タイプ磁気テープ用のポリエステルフィルムにおいても、例えば特開昭57-195321号公報、特開昭62-32048号公報、特開昭62-259227号公報、特開平2-208039号公報、特開平5-8357号公報、特開平5-210872号公報等に開示されているように、依然として粗大突起の存在数が多く、高密度記録媒体用ベースフィルムとしては不向きである。また、ポリエステルフィルムにおいては、特開平3-223351号公報のように、フィルム自体での突起の制御を断念して、コーティングによってそれを行なうことも行なわれている。

最近公開された特開平6-195679号公報は、0.54μm以上の高さの粗大突起を特定数以下だけ存在させたアラミドフィルムを用いた磁気テープを開示している。しかし、この公知アラミドフィルムは、粗大突起の生成方法として微細粒子の添加によるのではなく、製膜時の金属ベルトの凹凸によっているため、微細突起を好ましい範囲に設計するのが極めて困難であり、同一の粗大突起をもっていても滑り性が劣っており、実用的ではない。

特開昭61-246919号公報の記載も、先に挙げた特公平5-36849号公報と同じく50nm以下の高さの突起に関する言及はあるが粗大突起を制御する製造方法の開示が全くない。

特公平5-64594号公報、特開平3-119512号公、特開平4-34716号公報、特開平3-114830号公報には、

5

いわゆる二層押し出し法によるアラミドフィルムが開示されているが、粗大突起の制御する製造法の開示がない。

特開平4-149245号公報及び特開平4-298324号公報には、特定の微細突起表面を有するアラミドフィルムが開示されているが、粗大突起に関する開示が全くない。アラミドフィルムのこの公知製造法は粗大突起に関する要件である原液(ドープ)のろ過について記載しているが、微細粒子の分散方法、低年度液のろ過方法について充分な開示がない。本発明者等は該公報の技術を追試した結果、望ましい粗大突起と微細突起を兼備したフィルムが得られないことが判明した。

特開平2-1741号公報に開示されたアラミドフィルム技術も微細突起を記載するのみであり、粗大突起に関しては記載も示唆もない。この公知公報はいわゆる滑剤の分散を図るための溶液攪拌と、滑剤を分散させた低粘度液のろ過を記載するのみで、粗大突起の生成を防止する有効な手立てを充分には開示していない。

特開昭63-297038号公報、または米国特許第4898753号には、特定の微細突起数をもったポリイミドフィルムが開示されているが、粗大突起についての規定がないため、磁気記録媒体のベースフィルムに使われた時の滑り性が不十分である。

要するに、芳香族ポリアミドフィルム又はその製造法を開示した先行技術には、特開平6-195679号公報を除いて、そのフィルム表面の粗大突起を制御しようとする思想がなかった。特開平6-195679号公報の技術は、微細粒子による粗大突起の制御を企図していないことは前に詳述した通りであるから、結局、微細粒子を添加混入した芳香族ポリアミドフィルムにおいて、表面の粗大突起を制御するという技術思想は全く存在しなかつたのである。加うるに、微細粒子添加混入の芳香族ポリアミドフィルムを開示するいかなる先行技術の実施例も、製造法の実態からみて、粗大突起の制御を実現したものがない。

この理由は、技術的な困難さを伴なっているからであると思われる。即ち、微細粒子添加法において、芳香族ポリアミドフィルムの粗大突起の制御を行おうとするとき、まず濾過によって粗大な又は/及び分散不十分な微細粒子を除去することが考えられるが、必要な濾過径においてはフィルターの寿命が予想外に短かく、工業的の生産には適用困難である。これは、芳香族ポリアミド溶液の場合、溶媒自体や溶解助剤或いは重合副生物としてのイ*

6

* オン性化合物が含有されているため、微細粒子の分散が難しかったり、或いは一旦分散できても再凝集することがあったり、殊にフィルターを通過するとき凝集が起りうるからであり、これらの事情は、ポリエステルフィルムの場合の大きく異なる。

従って、必要な微細突起数をもちつつ、必要な粗大突起範囲の表面をもった芳香族ポリアミドフィルムの実現には、微細粒子の分散及び濾過に特別な工夫を要するのである。

10 発明の開示

本発明の目的は、高い強度と弾性率で表わされる、優れた機械的性質を具有する芳香族ポリアミドフィルムを特にその表面特性を改良することにある。

本発明のより具体的な目的は、特に表面の滑り性と平滑性とを兼ね具えた前記の機械的性質を有する芳香族ポリアミドフィルムの製造方法を提供することにある。

本発明の他の具体的な目的は、高速で回転する電気機器の絶縁材料、ビデオテープ、コンピュータテープ、オーディオテープ等の記録媒体、スパッタリング蒸着用のベースフィルムとしての使用に適した表面特性の改良された高弾性率、高強度芳香族ポリアミドフィルムの製造方法を提供することにある。

本発明の目的は、フィルム表面に観察される微細突起から粗大突起にいたる突起の分布を特定範囲に制御することで達成される。

本発明は、芳香族ポリアミド溶液を乾式又は湿式製膜して、芳香族ポリアミドフィルムを製造する方法において、無機又は有機微粒子を前記溶液の調製用溶剤中にポリマーに対して0.001~10重量%添加し、分散処理して充分に分散し、次いで5μmの粒子を80%以上除去するフィルターで濾過した後、該微粒子分散液を溶剤として用いて芳香族ポリアミド溶液を調製し、次いで該溶液を5μmの大きさの粒子を80%以上除去できるフィルターで濾過した後製膜することを特徴とする芳香族ポリアミドフィルムの製造方法である。

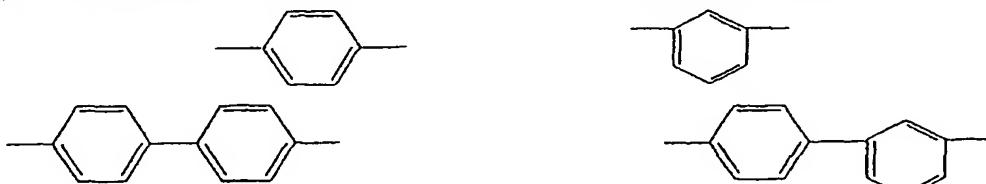
本発明における芳香族ポリアミドとは、次の構成単位からなる群から選択された単位から構成される。

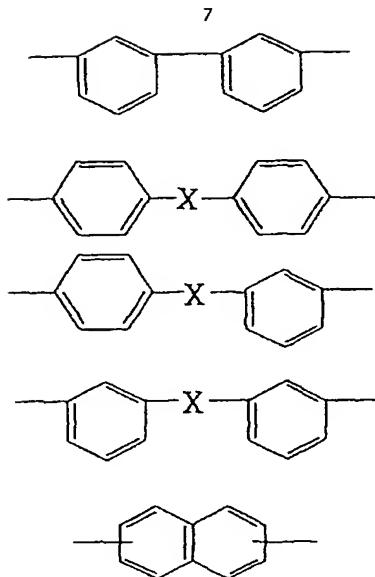
-NH-Ar₁-NH- (I)

-CO-Ar₂-CO- (II)

-NH-Ar₃-CO- (III)

ここでAr₁, Ar₂ およびAr₃は、少なくとも一個の芳香環を含み、同一でも異なっていてもよく、これらの代表例として下記の基が挙げられる。





ここで、Xは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ などである。本発明における芳香族ポリアミドとは、これらの芳香環の環上の水素の一部が、ハロゲン基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基などで置換されているものも含む。これらのうち、特に、良好な機械的性能を確保するためには、全ての芳香環の80モル%以上がパラ位にて結合されているバラ配向型芳香族ポリアミドが好ましい。ここにバラ配向型とは、芳香環における主鎖の結合方向がパラ位に位置しているか、または2つ以上の芳香環からなる残基において両端の主鎖の結合方向が同軸または平行であることを意味する。また、芳香環の環上の水素の一部がハロゲン特に塩素で置換されたものは、フィルムの吸湿率や吸湿寸法の安定性の改善、または成形性の改善に有効である。

本発明に用いられるバラ配向的芳香族ポリアミドの代表的なものは、ポリ(バラフェニレンテレフタルアミド)（以下PPTAということがある）、クロロ置換PPTA、ポリバラベシズアミドが挙げられる。

本発明の芳香族ポリアミドには、成形性を改善する目的で上記した以外の基が約30モル%以下共重合されたり、他のポリマーが少量ブレンドされてもよい。また、フィルムの物性を損ねたり、本発明の目的に反しない限り、例えば、増量剤、除光沢剤、紫外線安定化剤、熱安定化剤、抗酸化剤、顔料、溶解助剤などの添加剤が含まれていてもよい。

本発明のフィルムを形成するポリマーの重合度は、あまり低いと機械的性質が良好なフィルムが得られず、また、あまり高いと実用的でなくなるため、好ましくは2.5以上8.5以下、より好ましくは3以上7.5以下の対数粘度 η_{inh} （98%硫酸150mlにポリマー0.1gを溶解して35°Cで測定した値）を与える重合度のものが選ばれる。

本発明における芳香族ポリアミドフィルムは前記芳香

族ポリアミドからなるフィルムで、厚みは特に限定されず、種々の用途によって様々な厚みのものが用いられるが、一般的には、 $2\sim100\mu\text{m}$ のフィルムが用いられる。

本発明のフィルムの強度は、各用途に加工したり、使用したりする上で取扱い時の破損を防ぐ上で、 15kg/mm^2 以上 80kg/mm^2 以下を有しているのが好ましく、特に 20kg/mm^2 以上 70kg/mm^2 以下のものが好ましい。

フィルムの弾性率も、各用途に加工した製品に加わる力による無用な変形を防ぐ上で、フィルム面に平行な任意の方向の弾性率が 1000kg/mm^2 以上 2500kg/mm^2 以下、好ましくは 1200kg/mm^2 以上 2500kg/mm^2 以下である。特に、少なくとも一方向に 1300kg/mm^2 以上のものが好ましい。弾性率が 2500kg/mm^2 を超えると耐引き裂き性が低下してスリット等の後加工時に問題を生じる。

本発明のフィルムは、フィルム面に平行な任意の方向の破断伸度が少なくとも5%以上のものが好ましく、特に、10%以上が好ましい。破断伸度が5%未満のフィルムは脆くて取扱いが悪く、フィルムのスリットやその他の加工の作業性をよくするため、任意の方向に5%以上の破断伸度をもっていることが好ましい。

本発明のフィルムとして、 $1.39\sim1.54\text{g/cm}^3$ の密度をもっているのが好ましい。このような比較的高い密度をもったフィルムは温度変化、湿度変化等に対する寸法安定性に優れていて各種用途において高性能を発揮したり、性能を長時間維持したり、性能の変動を抑制できるからである。密度の測定は、例えば、四塩化炭素／トルエン中 25°C でいわゆる密度勾配管法によって行うことができる。実際、後述する本発明の実施例のフィルムは、 $1.40\sim1.45\text{g/cm}^3$ の密度をもっていることが確かめられた。

本発明のフィルムは、微細粒子を特定量含有しているため、表面に適度な凹凸を有している。微細粒子の種類や含有量によっても異なるが、本発明のフィルムの一方の面の中心面平均粗さ（Ra）は、一般的に $0.0002\sim0.01\mu\text{m}$ である。これらのうち高密度記録用ベースフィルムとして用いる場合は、中心面平均粗さとして $0.0002\sim0.005\mu\text{m}$ のものが好ましく用いられる。

また、凹凸を形成する突起としては、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.05\mu\text{m}$ 以下の高さの微細突起が $10^3\sim10^7\text{個/mm}^2$ 存在することが必要である。 10^7個/mm^2 より多い場合、滑り性は多少向上するものの、平滑性が損なわれてしまう。また、 10^3個/mm^2 より少ない微細突起の場合、滑り性が低下する。これらのうち $10^3\sim10^6\text{個/mm}^2$ のフィルムが特に好ましい。

更に、本発明のフィルムは、少なくともその片面に $0.06\mu\text{m}$ 以上 $0.26\mu\text{m}$ 以下の高さの突起を $1\times10^4\sim5\times10^5\text{個/mm}^2$ だけもっているのが好ましい。このようなわば中間的な高さの突起が特定の数量の範囲に存在することで、滑り性と表面平滑性の兼備という本発明の目的

とするフィルムが一層幸便に達成される。すなわち、フィルムの滑り性と平滑性とどちらをより重視した表面設計にできるかがこの範囲の中の条件選択で決まつてくるので用途の要求する性能に応じて送ればよい。例えば、中間突起が多い（例えば $10^2 \sim 10^3$ 個/mm²）と滑り性が非常に優れるが、例えば蒸着等をフィルムに施したときの平滑性が少し減少するものの、磁性体等を塗布するような場合には、平滑性は全く問題ではない。また、本発明で定義する粗大突起が全て0の場合、この中間突起を多目にして滑り性を確保することも好適な実施の形態の一つである。このような、粗大突起を実質的に0にして、中間突起数の増減によりフィルム表面を設計することにより、一定の滑り性を確保しつつ、高度な平滑性をもつたフィルムが得られることが判明した。0.06~0.26μmの高さの突起が 1×10^4 個/mm²未満になると、粗大突起や微細突起の数にもよるが一般的に滑り性が悪くなる。一方、 5×10^3 個/mm²を超える中間突起がフィルム表面に存在すると平滑性が低下して、例えば磁気記録媒体としたときの電磁変換特性の低下等を引き起こしやすい。

0.06μm~0.26以下の中間突起の数は、より好ましくは、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ /mm²である。

本発明のフィルムは、その少なくとも一方の面で好ましくは、0.27μm以上0.54μm未満の高さの突起が0~2個/cm²、0.54μm以上0.81μm未満の高さの突起が0~0.5個/10cm²、0.81μm以上の高さの突起が0~0.1個/100cm²である。本発明には、これらの突起が全て0の場合も含まれる。上記の高さの突起が上記の個数を超えて存在すると磁気テープとした場合、出力の低下、ドロップアウトの増加、ノイズの増加などの電磁変換特性の低下といつ好ましくない現象が生ずる。また、フィルム表面に無機物をスパッタリング蒸着積層させて使用する用途では、高温で熱処理した後、室温に戻したときに、積層材にクラックや剥離が発生しやすくなる。特に、1.08μmを超える突起は実質的に0であることが好ましい。

本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、芳香族ポリアミドの溶液を乾式又は湿式製膜によって調製することができる。製膜において芳香族ポリアミド溶液は、微細粒子を芳香族ポリアミドの溶媒に添加分散し濾過したのち、該微粒子分散溶液を溶剤として用いて芳香族ポリアミドを溶解し又は重合により生成させ、更にこのように調製された芳香族ポリアミド溶液を濾過するることによって調製したものを用いることが肝要である。

本発明のフィルムにおける微細粒子とは、例えば、シリカ（二酸化ケイ素）、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルミナ等の無機粒子をテフロン等の有機粒子である。これらのうち、有機溶剤や無機酸に不活性で、これらの溶剤中で凝聚する傾向が少ないシリカ、酸化チタン、アルミナ等の無機酸化物の粒子がより好ましい。微細粒子は、フィルム中に一種類含有されていても良く、二種類以上含有されていても

良い。また、微細粒子の形状としては、凝集する傾向の少ない比表面積が小さい球状のものが好ましく、粒子の長径/短径が3以下、特に1.5以下の物が好ましく用いられる。微細粒子の平均一次粒子の大きさは、フィルム中に含有させる濃度によって種々選ぶことが可能であり、特に限定されないが、0.005~0.3μmのものがよく用いられる。微細粒子の形状或いは／及び一次粒子の大きさを一種類にしても二種類以上にしても良い。

本発明のフィルムの微細粒子の含有量は、ポリマーに対して0.001~10重量%であり、特に0.005~3重量%であることが好ましい。0.001重量%未満であると滑り性の効果がなくなり、また10重量%を超えると滑り性への効果が頭打ちになり、むしろ平滑性が損なわれ、またフィルムの透明性が損なわれたり、機械強度が低下する。

微細粒子は、フィルムの厚さ方向に均一に含有させていなくてもよく、少なくとも一方の面とその近傍に含有されていればよい。フィルムの一方の面にのみ含有する場合の微細粒子の量は、厚さ方向に平均した量が、ポリマーに対して0.001~10重量%であれば特に問題なく平滑性と滑り性を得ることができる。

フィルムにおいて、微細粒子が一次粒子に完全に分散した状態から約20個程度まで凝集した状態のものまで用いることができる。

本発明のフィルムの製膜法は、後で詳記する微細粒子のフィルムの中での存在状態に関係する部分を除いては、特に限定されるものではなく、それぞれのポリマーに適した製造法がとられてよい。有機溶剤に可溶なアラミドポリマーでは、有機溶剤ポリマー溶液を乾式法または湿式法にて製膜し、また、有機溶剤に難溶なアラミドポリマーでは、濃硫酸などに溶解して溶液とし、湿式法にて製膜する。乾式法では、溶液はダイから押し出し、金属ドラムやエンドレスベルトなどの支持体上にキャストし、キャストした溶液が自己支持性のあるフィルムを形成するまで乾燥を行う。湿式法には、溶液はダイから直接凝固液中に押し出すか、乾式と同様に金属ドラムまたはエンドレスベルト上にキャストした後、凝固液中で、凝固させる。

ついでこれらのフィルムはフィルム中の溶剤や無機塩などを洗浄除去し、延伸、乾燥、熱処理などの処理を行う。

本発明のフィルムを得るには、溶液中の上記の微細粒子を分散混入させることが必要である。それを達成するためには、予め1ボイズ以下の溶剤中に微細粒子を分散させておく必要がある。また、溶剤も予め3μm粒子を約80%以上除去するフィルター又はそれよりも細かくろ過できるフィルターでろ過したものを用いるのが好ましい。溶剤中での好ましい分散状態は、例えば、1μm粒子を約80%以上除去できるフィルターに50ml/cm²・分以上で該分散液を10分間流しても圧力上昇が0.1kg/cm²以下である程度になるまで分散していることである。

分散処理する方法としては、例えば、攪拌式分散機、ポールミル、サンドミル、超音波ホモジナイザー等を用いることができる。分散機としては、特に超音波ホモジナイザーを用いるのが好ましく、溶剤に添加する微細粒子の量によっても異なるが、例えば、ホーン先端部の振幅を20~60μmとし、周波数10~100kHz、ホーン単位面積当たりの処理量を0.1~20cm³/分/cm²とするのが好ましく用いられる。また、他の分散機と組み合わせて使用しても良い。

溶剤に添加する微細粒子の量は300g/l以下が好ましく、1~100g/lが好ましく用いられる。微細粒子の量が多いと、充分な分散がされにくく、本発明のフィルムを得るのが難しい。また、微細粒子の量が少なすぎると、フィルムを得るための分散処理量が多くなるため、実用的でない。

上記のように微細粒子を分散混入させた溶剤は、好ましくは、5μmの大きさの粒子を約80%以上の効率で除去するフィルターでろ過した後の単独でポリマーの溶解に用いても、微細粒子が混入されていない同一の溶剤で希釈してポリマーの溶解に用いても、ポリマー溶液中に加えて良く攪拌、混合して用いても良い。このように調製されたポリマー溶液を乾式法あるいは湿式法によってフィルムに成形する。溶液中のポリマーの濃度は、3~40重量%が好ましい。キャスト時の粘度が10~10000ボイズとなるように、ポリマー濃度や温度を調節することが好ましい。

ポリマー溶液は、キャストに先だって可能な限り不溶性のゴミ、異物等微細粒子の未分散物や再凝聚物をろ過によって取り除いておく必要がある。この時用いるフィルターは、5μmの大きさの粒子を約80%除去できるフィルター、より好ましくは3μmの大きさの粒子を約80%以上除去できるフィルターである。このような高精度のろ過を行うことにより、異物等の除去はもとより、前工程で除去しきれいなかった凝聚した微細粒子の除去もできるので、フィルムの表面平滑性、特に粗大突起の生成の防止の面で効果的である。フィルターを二段以上で用いるのも有用な実施形態のひとつである。

また、溶解中に発生または巻き込まれる空気等の気体を取り除いておくことが好ましい。混入された微細な気泡は、フィルム表面の凹凸になるため、できるだけ取り除いておくことが好ましい。脱気は、一旦溶液を調製した後に行なうこともできるし、調製のための原料の仕込み段階から一貫して真空(減圧)下に行なうことによっても達成し得る。

このようにして調製されたポリマー溶液は、ダイ例えばスリットダイから移動している支持面上に流延する。流延それに続く凝固、洗浄、延伸、乾燥などの工程は、好ましくは連続的に行われるが、もし、必要ならば、これらの全部または一部を断続的に行なってよい。流延に当たってドラフト(ダイからの吐出速度に対する

支持面の引き取り速度の比)を5よりも小さくすることがフィルムの表面平滑性を達成するために望ましい。

支持面上に流延した後、乾式法では溶液が自己支持性を持つまで乾燥し、その後フィルムは支持面から剥離させ、乾湿式法のプロセスを採用する際には浴中へ導入する。この浴は一般に水系媒体からなるものであり、水の他に有機溶媒や無機塩等を含有していてもよい。該浴中でフィルム中の残存溶媒や無機塩を除去する。

一方、湿式法では、支持面上に流延した溶液を次に凝固させる。溶液の凝固剤として使用できるものは、使用した溶媒に応じて、例えば、水、有機溶剤の水溶液、約75重量%以下の硫酸、約20重量%以下の水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニウム水、約10重量%以下の硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム水溶液などである。

ポリマー溶液が光学異方性である場合には、ポリマー溶液を凝固させる前に、光学等方性溶液に転化させる必要がある。光学異方性を有したまま凝固させると、得られるフィルムは一方向に裂け易く、フィルムとして用いることができない。光学等方性への転化は、支持面上に流延後、転化させるのが好ましく用いられる。ポリマーがポリ(バラフェニレンテレフタルアミド)(以下PPTAと略す。)の場合、例えば、特公平3-52775号公報、特公平2-57816号公報、特公平4-6738号公報、特開昭63-99241号公報等に記載されている方法を用いることができる。

ポリマー溶液が凝固された場合のフィルムはそのままでは溶媒が含まれているため、加熱による機械物性の低下の少ないフィルムを製造するためには残留溶媒の洗浄、除去ができるだけ行なう必要がある。溶媒の除去は具体的に約500ppm以下まで行なうことが望ましい。洗浄液としては水が通常用いられるが、必要に応じて温水で行なったり、中和洗浄した後、水などで洗浄してもよい。洗浄は、例えば洗浄液中でフィルムを走行させたり、洗浄液を噴霧する等の方法により行われる。

洗浄したフィルムは、延伸またはリラックスさせてもよい。延伸は水の可塑効果を利用して行なうのが最も好ましく、80°C以下の温度で、含水状態のまま行なうのが好ましい。延伸またはリラックスは、1軸、同時2軸又は逐次2軸的に行ってよい。一方、リラックスは室温~500°C以下の加熱下において行なうのが好ましく用いられる。延伸またはリラックスの倍率は、面積延伸倍率を高くするとフィルムの弾性率が高くなる傾向にあるものの、破断伸度が低下する傾向にあるため、面積倍率として0.6~5倍の範囲を用いることが好ましい。これらの範囲のうち特に0.9~3倍が弾性率、破断伸度のバランス上、好ましく用いられ、ポリエスチルフィルム製造の場合の延伸倍率よりかなり小さい。延伸またはリラックス速度があまり大きいと均質なフィルムではなくなるので、好ましくは、50%/秒以下の延伸速度が選ばれる。

乾燥、熱処理は一般的に、100~600°Cの加熱条件下で

行われる。これらのうち、乾燥と熱処理とを分けて行うのが好ましく用いられる。フィルムを乾燥させる場合、急激に加熱するとフィルム内にボイドが発生し、表面平滑性が失われ、また、破断伸度も低下する傾向があるため、100～300°C、特に、150～250°Cの加熱条件下行うのが好ましい。フィルムの熱処理は必要に応じて行えばよく、熱処理によってフィルムの弾性率、熱寸法安定性を向上させることができる。しかしながら、熱処理温度が高すぎるとポリマーの劣化が生じ表面平滑性が失われ、また、フィルムの機械物性の低下も生じる。これらのことから、フィルムの熱処理を行う場合、300～550°Cの温度範囲が好ましく用いられる。特に350～500°Cが好ましく用いられる。熱処理の時間としては、0.5秒～10分の好ましく用いられる。熱処理時間が短すぎると、処理効果を充分得ることができず、また、長すぎると、ポリマーの劣化が生じ、表面平滑性が失われ、フィルムの機械物性の低下が生じる。これらの内、特に1.5秒～3秒が好ましく用いられる。熱処理方法としては、接触式、非接触式いずれを用いてもよく、例えば、温度コントロールしたロールに接触させる方法、赤外線加熱、板状ヒーター間で非接触で加熱する方式等がある。

本発明のフィルムは、フィルム表面と樹脂との親和性を向上させるために、フィルムの表面に改質処理を行っても良い。表面改質処理としては、コロナ放電処理等が知られている。コロナ放電処理は、電極とロール間に高周波、高電圧を印可し、コロナ放電を発生させ、この中をフィルムが通過することによってフィルム表面を処理するものである。通常、ロールは金属製ロール上にハイポロンゴム、シリコンゴム等の誘電体を被覆した誘電体ロールが用いられるが、場合によっては、誘電体を介さずに直接電極間で放電処理することもできる。放電周波数は通常10kHz程度であるが、特に限定されない。処理密度はフィルムの状態、必要な接着力等によって調節され、通常1～1000W/m²/分、好ましくは10～500W/m²/分の範囲が用いられる。処理密度を高くし過ぎるとフィルムの物性が低下したり、表面の平滑性が失われる。本発明のフィルムを得る上で、フィルムの製造を一貫して、いわゆるクリーンゾーン下に行うこととも、好ましい実施態様である。

図面の簡単な説明

第1図は、フィルムの滑り性の評価に用いる動摩擦係数(μk)の測定装置を模式的に示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明の実施形態を具体的に説明する。実施例の説明に先立ち、実施例で用いる諸測定方法、条件について説明する。

(1) フィルム表面の突起の高さ測定方法

フィルムの表面に約20nmの厚みにアルミニウムを均一に真空蒸着し、ハロゲン単色光多重干渉反射式顕微鏡(ニコン社製、MM-11U)を用い200倍の倍率で任意の10

0cm²のアルミニウム蒸着面を観察し、n=10の平均で単位面積当たりの突起サイズと数を得る。顕微鏡視野中の突起物の突起高さに対応して生じる1環(R1:0.27μm以上0.54μm未満)、2環(R2:0.54μm以上0.81μm未満)、3環以上(R3:0.81μm以上)の干渉縞を持つ突起数(個)をカウントする。

(2) フィルム中の微細粒子の粒径

フィルム断面を透過型電子顕微鏡(JEOL社製、JEM2000FX)で観察し、得られた10視野の写真中に存在する粒子の粒径を測定した。

(3) 中心面平均粗さ(Ra)、微細突起密度

本発明におけるフィルムの中心面平均粗さ、微細突起密度は、例えば、以下のようにして求めることができます。

測定装置：小坂研究所製三次元微細形状測定器ET-30K触針0.5μmRを用い、荷重0.05mN以下、カットオフ0.025mmでX測定長100μm、Y送りピッチ0.2μmで100μm×50μm(X軸×Y軸)の表面を200000倍で5回測定し、この平均値を用いた。

・ 中心面平均粗さ(Ra)

2次元粗さのRaに対応したもので、中心面より上側(山)の実体体積と下側(谷)の空間体積の和を基準面面積で除したもの。粗さ曲面の中心面上に直交座標軸X、Y軸を置き中心面に直交する軸をZ軸とし、粗さ曲面をf(x,y)、基準面の大きさLx,Lyとしたとき、下記の式で与えられる値。

$$Ra = \frac{1}{S_m} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} f(x, y) dx dy$$

$$S_m = L_x \times L_y$$

・ 微細突起密度

得られた粗さ曲面を小坂研究所製MARMEC-3Dを用いて以下のようにして求めた。

粗さ曲面の中心面を基準面(高さ=0)とし、これと平行な面で高さ0.01μm, 0.05μmにしてスライスしたときの山の数から高さ0.01～0.05μmの微細突起高さの密度を求めた。同様にして、高さ0.06～0.26μmの中間突起の密度を求めた。

(4) フィルムの厚み、強度、弾性率、破断強度の測定法

フィルムの厚みは、直径2mmの測定面を持つデジタル電子マイクロメーター(アンリツ株式会社製K351C)で測定する。強度、伸度、弾性率は、定速伸長引張試験機(島津製作所製DDS-500)を用い、測定長100mm、引っ張り速度50mm/分で測定したものである。弾性率は得られたSSカーブより伸度0.05～0.25%において計算したものである。

(5) 動摩擦係数(μk)

第1図は、フィルムの滑り性を評価するための動摩擦

係数 (μk) を測定する模式図である。図面で、(1) はおもり (50g)、2 は固定ガイドポール (ステンレス製、6mmφ)、(3)、(4)、(5) はフリーロール、6 はテンションゲージ、7 は巻取りロールを示す。第 1 図に示す如く 23°C、55%RH 霧囲気下で、幅 2cm に裁断したフィルムがガイドポール (2) にピラジアンで接触するように通し、毎分 3.3cm/分の速さで移動摩擦させる。この時のガイドポール通過後のフィルムテンション T_2 を求める。

この測定機で対象としているのは、固定ガイドポールとフィルム間の μk である。 μk は次式で求められる。なお、被検フィルム長は 30cm とした。

$$\mu k = \frac{1}{\pi} \ln \frac{T_2}{50}$$

(6) 電磁変換特性

蒸着したフィルムを 1/2 インチ幅にスリットし、VTR カセットに組み込み、VTR テープとした。このテープに家庭用 VTR を用いてシバソク社製テレビ試験波形発生機 (TG7-U706) により 100% クロマ信号を記録し、その再生信号からシバソク社製カラーノイズ測定器 (925D-1) でクロマ S/N を測定した。比較例 5 を零 (0) として、それとの差を dB 単位で表わした。

実施例

実施例 1

予め 0.5 μm の大きさの粒子を約 80% 以上除去するフィルターでろ過した 99.8% 濃硫酸に、微細粒子として、一次粒子径 0.04 μm のシリカ粒子 (球状で長径/短径が約 1.2) を 54g/1 となるように添加した。この濃硫酸液を攪拌式ホモジナイザー (5000rpm) で 2 時間処理した後、振幅 40 μm 、周波数 20kHz の超音波ホモジナイザーでホーン単位面積あたりの処理量 5 cm^3 /分/ cm^2 で処理した。その後、純 99.8% 濃硫酸でシリカ濃度が 1/10 になるように希釈した。この希釈液を一部抜き出し、流量 50 ml/cm^2 ・分で 1 μm の大きさの粒子を約 80% 以上除去するフィルターに 10 分間流した。その時の圧力上昇は 0.03 kg/cm^2 であった。この希釈液を PPTA ($\eta_{inh} = 6$) の溶液に用いた。PPTA 濃度は 12 重量% となるように調製した。得られた光学異方性 PPTA 硫酸溶液を 3 μm の大きさの粒子を約 80% 以上除去するフィルターでろ過した後置、ドラフト 3 でエンドレスベルト上にキャストした。その後、約 105°C の露点 12°C の空気を吹き付けて光学等方化し、ベルトと共に 15°C の 50% 硫酸浴に導いて凝固させた。次いで、凝固フィルムをベルトから引きはがし、約 30°C の水中、次に 0.1% NaOH 水溶液中、再び 30°C の水中を走行させて洗浄した。続いて室温で長さ方向、幅方向に各々 15% づつ 1% / 秒で延伸した後、200°C で定長乾燥し、次いで 440°C で 10 秒間定長熱処理を行い、厚さ 6 μm のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弹性率 1700 kg/mm^2 、强度 35 kg/mm^2 、破断伸度 21% で

あった。フィルムのその他の性質を第 1 表に示す。

得られたフィルム表面に微量の酸素存在霧囲気下で連続真空斜め蒸着法により Co-Ni 強磁性金属薄膜 (Ni = 20 重量%、膜厚 180nm) を形成し磁気テープを構成した。その後、動摩擦係数と電磁変換特性を測定した。結果を第 1 表に示すとおり、摩擦係数が小さく、かつ電磁変換特性の極めて良好なテープが得られた。

実施例 2

混入する微細粒子の平均一次粒子径を 0.1 μm に、また、濃硫酸中に添加する量を 1.4g/1 に変え、実施例 1 と同条件で分散処理を行い、1/10 に希釈した。この希釈液を一部抜き出し、流量 50 ml/cm^2 ・分で 1 μm の大きさの粒子を約 80% 以上除去するフィルターに 10 分間流したところ、圧力上昇は 0.08 kg/cm^2 であった。この希釈液を用いて実施例 1 と同様に行い、厚さ 6 μm のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弹性率 1750 kg/mm^2 、强度 42 kg/mm^2 、破断伸度 25% であった。フィルムのその他の性質を第 1 表に示す。実施例 1 同様磁気テープとした後、動摩擦係数と電磁変換特性を測定した。結果を第 1 表に示すとおり、性能のよい磁気テープであった。

実施例 3

混入する微細粒子の平均一次粒子径を 0.02 μm に、また、濃硫酸中に添加する量を 720g/1 に変え、実施例 1 と同条件で分散処理を行い、1/10 に希釈した。この希釈液を一部抜き出し、流量 50 ml/cm^2 ・分で 1 μm の大きさの粒子を約 80% 以上除去するフィルターに 10 分間流したところ、圧力上昇は 0.07 kg/cm^2 であった。この希釈液を用いた以外は後は実施例 1 と同様に行い、厚さ 6 μm のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弹性率 1700 kg/mm^2 、强度 30 kg/mm^2 、破断伸度 6% であった。フィルムのその他の性質を第 1 表に示す。実施例 1 同様磁気テープとした後、動摩擦係数と電磁変換特性を測定した。結果を第 1 表に示すとおり、電磁変換特性が良く、滑りの極めてよいテープが得られた。

比較例 1

比較のために、混入する微細粒子の平均一次粒子径を 0.04 μm に、また、濃硫酸中に添加する量を 0.09g/1 に変え、実施例 1 と同条件で分散処理を行い、1/10 に希釈した。この希釈液を一部抜き出し、流量 50 ml/cm^2 ・分で 1 μm の大きさの粒子を約 80% 以上除去するフィルターに 10 分間流したところ、圧力上昇は 0.02 kg/cm^2 であった。この希釈液を用いた以外は実施例 1 と同様に行い、厚さ 6 μm のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弹性率 1750 kg/mm^2 、强度 40 kg/mm^2 、破断伸度 23% であった。フィルムのその他の性質を第 1 表に示す。実施例 1 同様磁気テープとした後、動摩擦係数と電磁変換特性を測定した。結果を第 1 表に示す。動摩擦係数が大きく、電磁変換特性の測定が不可能であった。

比較例 2

17

比較のために、混入する微細粒子の平均一次粒子径を $0.02 \mu\text{m}$ に、また、濃硫酸中に添加する量を 2700g/l に変え、実施例1と同条件で分散処理を行い、 $1/10$ に希釈した。この希釈液を流量 $50\text{ml/cm}^2 \cdot \text{分}$ で $1 \mu\text{m}$ の大きさの粒子を約80%以上除去するフィルターに10分間流したところ、圧力上昇は 1.2kg/cm^2 であった。この希釈液を用いた以外は実施例1と同様に行い、厚さ $6 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率 1700kg/mm^2 、強度 21kg/mm^2 、破断伸度 4% であった。フィルムのその他の性質を第1表に示す。

実施例1同様磁気テープとした後、動摩擦係数と電磁変換特性を測定した。結果を第1表に示す。動摩擦係数 $\mu k = 0.10$ で滑り性は非常に満足のいく結果であったが、電磁変換特性は不良であった。更に表面が粗いために、VTRの磁気ヘッドが傷ついた。テープ表面も走査型電子顕微鏡により観察したところ、磁性層の剥離が観察された。

10

20

30

40

第1表

| 微細粒子量(重) | フィルム中平均粒子径(μm) | 中心面平均粗さ(μm) | 0.01~0.05 μmの 希釈密度(コ/mm ²) | 粗大表面値 | | | 電磁変換 特性 S/N | | | |
|----------|----------------|-------------|---|---|-------------------------|---------------------------|-------------------|------------|------|------|
| | | | | 0.06~0.26 μmの 希釈密度(コ/mm ²) | 1R (コ/cm ²) | 2R (コ/10cm ²) | | | | |
| 実施例1 | 0.3 | 0.09 | 1.0 | 6×10^5 | 20 | 1.5 | 0.3 | ≤ 0.1 | 0.20 | 3.5 |
| 実施例2 | 0.008 | 0.11 | 0.5 | 2×10^4 | 3 | 4 | 1 | 0.1 | 0.15 | 2.5 |
| 実施例3 | 4.0 | 0.15 | 7.0 | 8×10^6 | 7×10^2 | 4.8 | 1.7 | 0.3 | 0.10 | 2.0 |
| 比較例1 | 0.0005 | 0.042 | 0.1 | 9×10 | 4×10^{-4} | 0.4 | 0.1 | ≤ 0.1 | 0.55 | 測定不能 |
| 比較例2 | 15.0 | 0.40 | 18.0 | 3×10^7 | 2×10^5 | 20 | 8 | 5 | 0.10 | -4.0 |

実施例4

予め $0.1 \mu\text{m}$ の大きさの粒子を約80%除去するフィルターでろ過した 99.8% 濃硫酸に、微細粒子として、一次粒子径 $0.04 \mu\text{m}$ のシリカ粒子（球状で長径／短径が約1.2）を 9g/l となるように添加した。この濃硫酸液を攪拌

50

式ホモジナイザー(10000rpm)で24時間処理した後、12時間静置した。上層の液を振幅30μm、周波数40kHzの超音波ホモジナイザーでホーン単位面積当たりの処理量10cm³/分/cm²で処理した。純99.8%濃硫酸でSiO₂濃度が1/10になるように希釈した。この希釈液を一部抜き出し、流量50ml/cm²・分で1μmの大きさの粒子を約80%除去するフィルターに10分間流したところ、圧力上昇は0.02kg/cm²であった。この希釈液を3μmの大きさの粒子を約80%除去するフィルターでろ過した後、PPTA(ηinh=7)の溶液に用いた。PPTA濃度は11重量%となるように調製した。得られた光学異方性PPTA硫酸溶液を3μmの大きさの粒子を約80%除去するフィルターでろ過した後、ドラフト比1でエンドレスベルト上にキャストした。その後、約105°C露点15°Cの空気を吹き付けて光学等方化し、ベルトと共に15°Cの60%硫酸浴に導いて凝固させた。次いで、凝固フィルムをベルトから引きはがし、約30°Cの水中、次に0.1%NaOH水溶液中、再び30°Cの水中を走行させて洗浄した。続いて室温で長さ方向、幅方向に各々10%づつ0.1%／秒で延伸した後、200°Cで定長乾燥し、次いで400°Cで20秒間緊張熱処理を行い、厚さ50μmのフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率1200kg/mm²、強度35kg/mm²、破断伸度40%であった。フィルムのその他の性質を第2表に示す。

得られたフィルムをスパッタリング装置にてステンレススチールターゲットよりフィルム上に厚さ100オングストロームのステンレス層を形成した。

次いで、真空反応器中の支持電極上に上記処理フィルムを設置し、反応器内を一旦10~15Torrで排気し、支持電極の温度を300°Cに高めた後、対抗電極と支持電極に30Wの13.56MHzの高周波電圧を印加しつつアルゴンガスを器内に導入して1Torrのアルゴン雰囲気下でプレスパッタし、次いで水素ガスで10%に希釈したSiH₄同様に水素ガスで1%で希釈したPH₃ガスを導入し、0.8Torrの雰囲気下でフィルム上に200オングストロームのn型アモルファスシリコン層を形成した。引き続き、SiH₄のみを導入し、厚さ600オングストロームのi型アモルファスシリコン層を積層し、さらにSiH₄ガス中に1%のB₂H₆を含有するものを導入し、厚さ200オングストロームのp型アモルファスシリコン層を形成した。

次いでこのpin型アモルファスシリコン半導体層を形成したフィルムを真空蒸着装置内に設置し、電子ビーム法により1000オングストローム厚みの酸化インジウム層を蒸着しヘテロフェイスク層とした。最後にその上に厚さ1000オングストロームのパラジウム層を樹形に真空蒸着し、フィルム状太陽電池を構成した。

構成した太陽電池を室温と200°Cの環境下に10分づつ交互に5回繰り返し放置した後、走査型電子顕微鏡(日立製作所製S570)により倍率15000倍10視野アモルファスシリコン層を観察した。結果は、第2表に示すとおりで、クラックの発生が全くなく、光電変換効率の良い電

池になりうることが示唆される。

比較例3

比較のために、濃硫酸中に添加する微細粒子量を90g/1Lに、また、攪拌式ホモジナイザーでの処理条件を10000rpmで24時間とし、微細粒子濃度が1/10になるように希釈した。この希釈液を一部抜き出し、流量50ml/cm²・分で1μmの大きさの粒子を約80%除去するフィルターに10分間流したところ、圧力上昇は0.8kg/cm²であった。この希釈液を用いた以外は実施例4と同様を行い、厚さ50μmのフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率1300kg/mm²、強度42kg/mm²、破断伸度38%であった。フィルムのその他の性質を第2表に示す。実施例4同様太陽電池とした後、室温と200°Cの環境下に10分づつ交互に5回繰り返し放置した後、走査型電子顕微鏡によりアモルファスシリコン層を観察した。結果は、第2表に示すが、粗大突起が多くなるためか、アモルファスシリコン層にクラックの発生が多かった。

実施例5

乾燥と熱処理とを400°Cで同時に5分間行った以外は、実施例4同様に製膜し、厚さ50μmのフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率1350kg/mm²、強度45kg/mm²、破断伸度20%であった。フィルムのその他の性質を第2表に示す。実施例4同様太陽電池とした後、室温と200°Cの環境下に10分づつ交互に5回繰り返し放置した後、走査型電子顕微鏡によりアモルファスシリコン層を観察した。結果は、第2表に示すとおり、クラックの発生が殆んどなく良好だった。

実施例6

熱処理を420°Cで20分間行った以外は、実施例4同様に製膜し、厚さ50μmのフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率1450kg/mm²、強度25kg/mm²、破断伸度7%であった。フィルムのその他の性質を第2表に示す。実施例4同様太陽電池とした後、室温と200°Cの環境下に10分づつ交互に5回繰り返し放置した後、走査型電子顕微鏡によりアモルファスシリコン層を観察した。結果は、第2表に示すとおり、クラックの発生が殆んどなく良好であった。

比較例4

比較のために乾燥と熱処理とを同時に、400°Cで20分間行った以外は実施例4と同様に製膜し、厚さ50μmのフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性は、弾性率1550kg/mm²、強度28kg/mm²、破断伸度10%であった。フィルムのその他の性質を第2表に示す。実施例4同様太陽電池とした後、室温と200°Cの環境下に10分づつ交互に5回繰り返し放置した後、走査型電子顕微鏡によりアモルファスシリコン層を観察した。結果は、第2表に示すが、乾燥と熱処理を同時に行った影響で粗大突起が多く、このためアモルファスシリコン層にクラックの発生が多かった。

第2表

| | フィルム 中平均 粒子径 (μm) | 中心面 平均 粗さ (μm) | 0.01~0.05 μm の 突起密度 (コ/ mm^2) | 0.06~0.26 μm の 突起密度 (コ/ mm^2) | 粗大突起個数 | | | 摩擦 擦 系数 | クラック |
|------|---|--------------------------------------|---|---|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------|----------|
| | | | | | 1R (コ/ cm^2) | 2R (コ/ 10cm^2) | 3R (コ/ 100cm^2) | | |
| 実施例4 | 0.05 | 0.05 | 0.8 | 1×10^5 | 1×10^3 | 0.1 | ≤ 0.1 | ≤ 0.1 | 0.18 (◎) |
| 比較例3 | 0.50 | 0.10 | 4.0 | 7×10^5 X | 1×10^2 | 5 | 4 X | 2.5 X | 0.12 X |
| 実施例5 | 0.05 | 0.05 | 3.5 | 1×10^5 | 8×10^2 | 4 | 1.5 | 0.3 | 0.17 (○) |
| 実施例6 | 0.05 | 0.05 | 4.0 | 1×10^5 | 50 | 4.5 | 1.8 | 0.4 | 0.17 (○) |
| 比較例4 | 0.05 | 0.05 | 4.0 | 1×10^5 | 6 | 5.5 X | 2.7 X | 3 X | 0.10 X |

注) クラック発生の評価

(◎): クラックが全く発生していない

(○): クラックの発生が1ヶ所以上5ヶ所未満

X: クラックの発生が5ヶ所以上

実施例7

実施例1において、シリカ分散濃硫酸を1 μm の大きさの粒子を約80%除去するフィルターで連続的にろ過したこと、光学的異方性PPTA硫酸溶液をまず5 μm の大きさの粒子を約80%除去するフィルターで、次いで3 μm

の大きさの粒子を約80%除去するフィルターでろ過したことと、ベルトの引取速度を少し大きくしたこと、NaOH水溶液での洗浄後、一旦、pH=4.5の炭酸水溶液で洗浄した以外は、実施例1と同じに行い、厚さ4 μm のフィルムを得た。得られたフィルムは、弾性率1820kg/mm²、

強度 45kg/mm²、破断伸度 11% をもっており、その他の性質及び、蒸着法による磁気テープの特性は第 3 表の通りで、極めて良好な電磁変換特性をもち、しかも滑り性も必要なレベルが確保されていた。

比較例 5

特公平 5-36849 号公報の実施例 1 を追試した。蒸留、脱水した N-メチルビロリドンを精製した 2-クロルバラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミンを攪拌溶解させ、0°C に冷却し、この中へ粉末状の精製したテレフタル酸クロリドを添加し、2 時間攪拌した後、充分精製した水酸化カルシウムを添加し、1 時間室温にて攪拌し中和を行い、所与の組成をもつ透明な芳香族ボリアミド溶液を得た。一方、別に蒸留した N-メチルビロリドン中に、粒径 20 μm の極微細シリカを 2 重量% 添加し、攪拌式ホモジナイザーで 10 時間分散後ろ過した、この無機粒子の溶液を上記で調整したポリマー溶液にポリマー当たり固形分として 0.5 重量% 添加混合し、均一な溶液とした。この溶液を表面研磨した金属ドラム上へ約 30°C で均一に流延し、120°C の雰囲気で約 10 分乾燥した。このフィルムをドラムから剥離し、30°C の水槽中に連続的に約 30 分間浸漬しながら MD 方向に 1.3 倍延伸した。更にフィルムをテンターへ導入し、300°C で TD 方向に 1.4 倍延伸して厚さ 20 μm の透明なフィルムを得た。得られたフィルム及び実施例 1 と同一の条件でつくった磁気テープの性質を第 3 表に示すが、粗大突起が多く磁気テープの電磁変換特性が不満足である。

比較例 6

特開平 1-133434 号公報の実施例 1 を追試した。一次粒子径 0.20 μm の粒度の SiO₂ を 99.6% の硫酸に添加して激しく攪拌した。SiO₂ の PPTA に対する割合は 0.1 重量% とした。次いでこの分散液に PPTA をポリマー濃度 12 重量% となるように溶解し、60°C で光学異方性をもつドープを得た。このドープは、約 30°C で 9500 ポイズであった。このドープを 55~60°C で約 4 時間真空中に脱気した。このドープをタンクから静止型混合機を通しギアポンプを経てダイに至る 1.5m の約 70°C に保った曲管中に通し、0.15mm × 250mm のスリットを有するダイから鏡面に磨いたタンタル製のベルトにせん断速度 750 秒⁻¹ でキャストし、相対湿度約 85% の約 90°C の空気を吹き付けて流延ドープを光学等方化し、ベルトとともに 0°C の 30 重量% 硫酸水溶液の中に導いて凝固させた。次いで凝固フィルムをベルトから引き剥し、約 40°C の温水中を走行させて洗净した。洗净の終了したフィルムをテンターを用いて MD, TD 方向に 1.15 倍ずつ延伸し、次いで 200°C で熱風乾燥した。その後、ホットプレートを用いて定長下に 350°C で熱処理して、厚さ 6 μm のフィルムを得た。得られたフィルム及び実施例 1 と同一の条件でつくった磁気テープの性質を第 3 表に示すが、粗大突起が非常に多く、磁気テープの電磁変換特性が悪かった。

比較例 7

特開平 4-298324 号公報の実施例 1 を追試を行った。N-メチルビロリドンに芳香族ジアミン成分として 90 モル% に相当する 2-クロルバラフェニレンジアミンと 10 モル% に相当する 4,4-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに 100 モル% に相当する 2-クロルテレフタル酸クロリドを添加し、2 時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマー濃度 10 重量%、粘度 2800 ポイズの芳香族ボリアミド溶液を得た。この溶液に 0.1 μm の球状シリカをポリマー当たり 0.5 重量% 添加した。このポリマー溶液を 10 μm カットのフィルターを通した後、ベルト上に流延べし、180°C の熱風で 2 分間加熱して溶媒を蒸発させ自己保持性を得たフィルムをベルトから連続的に剥離した。次に水槽内へフィルムを導入して残存溶媒と中和で生じた無機塩の水抽出を行い、テンターで水分の乾燥と熱処理を行って厚さ 9 μm の芳香族ボリアミドフィルムを得た。この間にフィルム長手方向と幅方向に各々 1.2 倍、1.3 倍延伸を行い、280°C で 1.5 分間熱処理を行った後、急冷した。得られたフィルムの性質と実施例 1 と同一条件でつくった磁気テープの性質とを表 3 に示すが、微細粒子の分散や液状原料のろ過が十分でないことに起因して、フィルム表面の突起密度が本発明の範囲になく、このため磁気テープとしての性能が劣るものであった。

産業上の利用の可能性

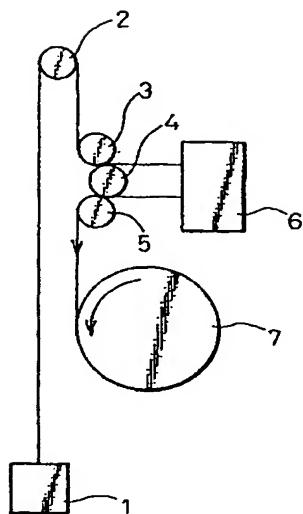
本発明の製造方法により得られるフィルムは、滑り性と表面平滑性の相反する特性の両方を兼ね備えた芳香族ポリアミドフィルムである。また、高い強度と弾性率で表される良好な機械的性質を有し、優れた電気絶縁性、耐熱性、耐薬品性、耐候性も有している。このため本発明の製造方法により得られるフィルムは、高速回転する電気機器の絶縁材料や記録媒体用ベースフィルム、太陽電池用ベースフィルム、フレキシブルプリント配線基板、熱転写プリンター用テープ、電線被覆材等に好適に使用することができる。

更に、本発明の製造方法により得られるフィルムは高い弾性率と良好な滑り性と表面平滑性を全て備えているので、ビデオテープ、コンピュータテープ、オーディオテープなどの記録媒体用ベースフィルムや、スパッタリング、蒸着等のベースフィルムとして特に有用である。

第3表

| 微細粒子量(%) | フィルム中平均粒子径(μm) | 中心面平均粗さ(μm) | 0.01~0.05 μmの突起密度 (コ/mm ²) | 0.06~0.26 μmの突起密度 (コ/mm ²) | 粗大突起個数 | | | 動摩擦係数 S/N(dB) |
|----------|----------------|-------------|--|--|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------|
| | | | | | 1R (コ/cm ²) | 2R (コ/10cm ²) | 3R (コ/100cm ²) | |
| 実施例7 | 0.3 | 0.08 | 0.8 | 3×10^5 | 20 | 0.7 | 0.2 | ≤0.1 |
| 比較例5 | 0.5 | 0.12 | 1.1 | 9×10^5 | 8×10^3 | 8 | 4 | 0.7 |
| 比較例6 | 0.1 | 0.25 | 19.0 | 1×10^6 | 8×10^4 | 60 | 24 | 10 |
| 比較例7 | 0.5 | 0.15 | 6.0 | 2×10^5 | 4×10^4 | 80 | 20 | 1.5 |

【第1図】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号
 B 29 L 7:00
 C 08 L 77:00

F I

(56)参考文献 特開 昭61-246919 (J P, A)
 特開 平2-1741 (J P, A)
 特開 平6-195679 (J P, A)
 特開 平5-25648 (J P, A)
 特開 昭56-169372 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
 C08J 5/18
 G11B 5/733
 H01L 31/04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.